Über die Produkte der trocknen Destillation des Korkes

Auszug aus der
von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigten

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Alfred Ofner
aus Leszenye (Ungarn)

Referent:
Prof. Dr. phil. F. Straus

Korreferent:
Prof. Dr. B. Neumann

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Juli 1930

Universitätsverlag von Robert Noske in Borna-Leipzig
1930

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Über die Produkte der Korkdestillation findet sich nur eine kleine Abhandlung (Bordet: Compt. rend. 42 S. 728 (1881)). Bordet untersuchte einen Korkteer, welcher in einer Korkgasfabrik bei etwa 1000° C gewonnen wurde. Er findet den Korkessig dem Holzessig ziemlich ähnlich, nur sollen die Säuren durch Ammoniak größtenteils neutralisiert sein. Im Korkteer glaubt er Benzol, Toluol, Naphthalin, Phenole, Anthrazen usw. aufgefunden zu haben. Naturgemäß ließe sich aus dieser Abhandlung auf die Produkte der Korkdestillation auch dann nicht schließen, wenn sie umfangreicher wäre, da ja die pyrogene Zersetzung des Korkteeres schon bei viel niedrigerer Temperatur beginnt.

Die Schwierigkeiten, die sich bei der Erforschung des Korkes und der Aufklärung der Korksubstanz ergaben, ließen es zweckmäßig erscheinen, den bisher angewandten Arbeitsmethoden eine weitere in Gestalt der „schonenden trockenen Destillation" hinzuzufügen.

Nicht ausgeschlossen war es auch, so einzelne Produkte zu isolieren, welche in Beziehung von auf andere Weise isolierten Bestandteilen der Korksubstanz gebracht werden könnten und die auf andere Weise gefundenen Aufschlüsse stützen könnten.

Durch das in der Industrie vielfach angewandte „Backverfahren", bei dem Korkplatten aus kleineren Korkstücken unter Anwendung von Druck und Wärme hergestellt werden und bei dem eine Verkittung der Teilchen durch Zersetzungsprodukte des Korkes stattfindet, hat eine solche Untersuchung auch ein gewisses technisches Interesse.

Der Grundgedanke für die Arbeit war, eine Apparatur zu konstruieren, welche mit möglichst geringer Überhitzung die trockene Destillation des Korkes ermöglicht. Die Hauptschwierigkeit für die Durchführung solcher Destillationen bestand in dem schlechten Wärmeleitvermögen des Korkes. Dieses erschwert eine gleichmäßige Erhitzung in hohem Maße und ist die Ursache unerwünschter und schädlicher lokaler Überhitzung. Es wurde daher von vornherein versucht, dieser Schwierigkeit Herr zu werden, indem während des Destillierens außer der direkten Beheizung des Destilla-

tionsgefäßes eine „innere“ Heizung des Destillationsgutes durch Einleiten heißer indifferenter Gase (CO_2 bzw. N_2) angewandt wurde. Diese Methode führte jedoch nicht zum Ziel und wurde deshalb später nicht mehr angewandt.

Um das allgemeine Verhalten des Korkes bei dieser Art des Erhitzens beobachten zu können, wurde die Destillation erst in Glasgefäßen ausgeführt. Es konnten dabei folgende Beobachtungen gemacht werden: Bei 190° C sieht man ganz schwache Rauchgase entweichen. Bei 260° C erscheinen bläuliche Rauchgase. Später wird die Gasentwicklung stärker, bis bei 350° dicke, weiße Dämpfe entweichen. Bei der Erhitzung dehnt sich der Kork zuerst aus, bei weiterem Erhitzen fällt er wieder zusammen, schrumpft schließlich stark ein und verkohlt.

Die Elastizität des Korkes nimmt bei nicht zu starker Erhitzung allem Anschein nach zu; über 350° C erhitzt ist er jedoch schon spröde und brüchig.

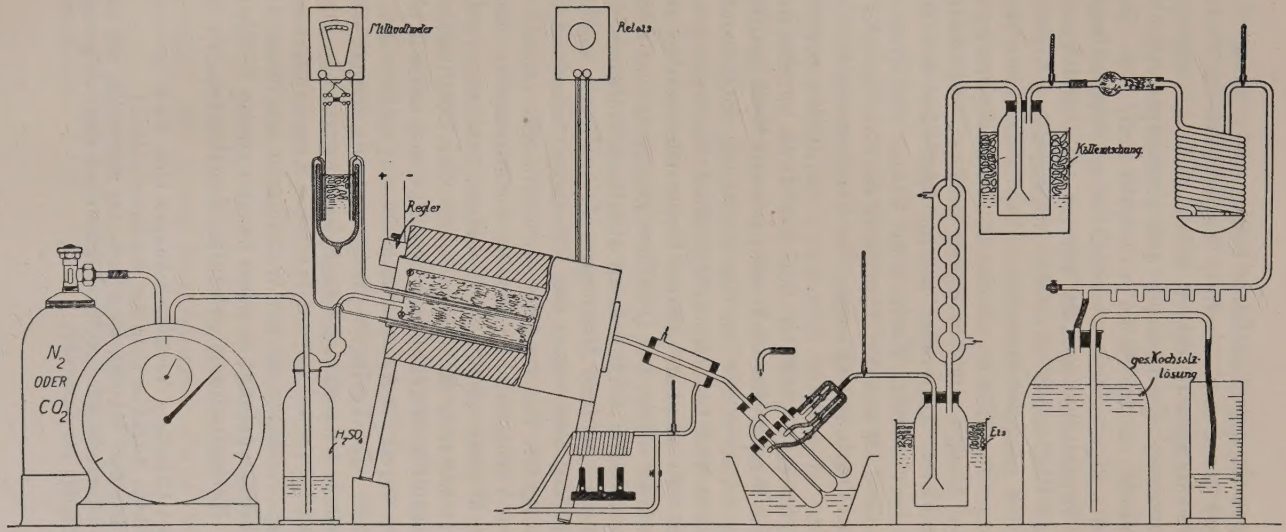
Wegen der kleinen Menge, die in den Glasgefäßen verkohlt werden konnte (5 g), wurden die Destillationsprodukte nicht untersucht.

Nunmehr wurde dazu übergegangen, Kork in größeren Mengen zu destillieren. Auf Grund verschiedener Vorversuche wurden die Destillationen in der nachstehend beschriebenen Apparatur (Fig. 1) vorgenommen, welche es ermöglicht, Kork mit der geringen Überhitzung von 20 bis 25° C zu destillieren [1]).

Die Erhitzung des Korkes wird in einem elektrischen Ofen vorgenommen, dessen Temperatur mittels eines Heizreglers eingestellt und durch ein Hg-Relais automatisch konstant gehalten wird. Der Ofen hat die Form eines Bombenofens und ist durch Asbest möglichst stark isoliert. An Stelle des Kreuzeinsatzes für die Bomben befindet sich eine Eisenhülse, die mit Kork gefüllt wird. Die Eisenhülse ist etwas kleiner als das Innere des Ofens, so daß sich zwischen dem Heizkörper und der den Kork enthaltenden Hülse eine Luftschicht befindet. Die Temperaturen werden durch Kupferkonstantan-Thermoelemente gemessen. Ein Thermoelement befindet sich in der Mitte der Hülse, ein anderes in der oben erwähnten Luftschicht. Durch die Anwendung zweier Thermoelemente ist es möglich, das in der mit Kork gefüllten Eisenhülse herrschende Temperaturgefälle zu messen, welches den Grad der Überhitzung anzeigt.

---

[1]) Beim „Aufheizen“, also bei Temperaturen, wo die Destillation noch nicht im Gange ist, war die Überhitzung größer.


Hilfszylinder
Relais
Regler
+
−
N_2
ODER
CO_2
H_2SO_4
Kältemischung
gesKochsalz-
lösung
Et₂

Figur 1.

Die Kapazität der Eisenhülse betrug 350 g Kork.

An dieser Stelle muß erwähnt werden, daß im Verlaufe sämtlicher Untersuchungen in dieser Arbeit stets das gleiche Material angewandt wurde. Es bestand aus Korkpapierabschnitten aus Estramaduraholz in der Dicke von 0,016 mm, war von größter Reinheit und weitgehend von mechanischen Verunreinigungen befreit. Sein Feuchtigkeitsgehalt betrug im Durchschnitt 4,66%. Seine geringe Dicke ließ es zu den vorliegenden Untersuchungen außerordentlich geeignet erscheinen. Durch die Liebenswürdigkeit der Firma Manufacturas de Corcho S. A. Palamos stand es stets in ausreichender Menge zur Verfügung [2]). Zum Verständnis der in Fig. 1 abgebildeten Apparatur sei im folgenden der Gang einer Destillation beschrieben. Nach dem Füllen des Ofens mit 350 g Kork wurde die Luft aus der Apparatur mit CO_2 bzw. N_2 verdrängt und mit dem Erhitzen begonnen. Die Temperatur wurde anfangs, wo noch keine wesentliche Zersetzung stattfindet, pro Stunde um 50° C gesteigert (150—250° C); von 250° C an um 25° pro Stunde. Die maximale Temperatur im Innern der mit Kork gefüllten Eisenhülse betrug ca. 450°. Die bei der Erhitzung entstehenden Destillationsprodukte sind bei den vorliegenden Bedingungen teils gasförmiger und teils kondensierbarer Natur. Sie wurden in einzelnen Fraktionen aufgefangen. Die Destillate gelangen vom Ofen in einen Liebig-Kühler. Dieser Kühler kann durch eine mit einer Reihe von Bunsen-Brennern erhitzte Kupferspirale auch mit heißem Wasser beschickt werden, was wegen des Erstarrens einzelner Fraktionen unbedingt nötig ist. Von da gelangen sie in eine „Spinne", die das Wechseln der Vorlagen ohne Öffnen der Apparatur ermöglicht [3]). In den mit Wasser gekühlten Vorlagen kondensiert die Hauptmenge des Destillates. Bei einer Reihe von Destillationen wurde zwecks besserer Fortführung der Destillationsprodukte ein dauernder Gasstrom durch die Apparatur geleitet (CO_2 bzw. N_2). In diesen Fällen reichen die Vorlagen nicht aus, da Teertröpfchen mitgerissen werden. Deswegen gelangt der Gasstrom in eine mit Eis gekühlte Flasche, in welcher er durch die Anordnung der Ein- und Ausströmungsöffnungen an die Wandungen anstoßen muß. Durch einen Kugelkühler gelangt er dann in eine zweite ähnlich angeordnete, durch Kältemischung gekühlte Teerflasche, wo sich schon

---

[2]) Bei den bisherigen Veröffentlichungen über die Korkforschung findet man keine exakten Angaben über das Ausgangsmaterial.

[3]) Dies ist nur bei den Destillationen notwendig, wo die Gase aufgefangen und untersucht werden. Werden die Gase nicht aufgefangen, so tritt an Stelle der Spinne ein Saugrohr.

fast alles Kondensierbare abschied. Zur Sicherung und Kontrolle ist noch ein Rohr zwischengeschaltet, das mit Glaswolle gefüllt ist. Von da gelangen die Gase in eine Kupferspirale, um sie möglichst schnell auf Zimmertemperatur bringen zu können, was für die Bestimmung der Gasvolumina während der einzelnen Destillationsabschnitte wichtig ist. Dann kommen sie in einen Verteiler und werden schließlich in Glasflaschen aufgefangen. Die Glasflaschen sind mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllt. Die Menge der Gase ist der Menge der herausgedrückten Kochsalzlösung gleich. Um Druckunterschiede in der Glasflasche zu vermeiden, wurde das Abflußrohr durch einen Gummischlauch beweglich gemacht, so daß seine Mündung stets mit der Oberfläche der Kochsalzlösung auf gleichem Niveau gehalten werden konnte. Die in der Abbildung (Fig. 1) sichtbaren Thermometer dienen zur Kontrolle der Destillation und sind auch für die Reproduzierung der Destillationen wichtig.

Nach mehreren Destillationen, welche zur Orientierung über die richtige Arbeitsmethode einer angemessenen Wahl der Fraktionsgrenzen und die Bestimmung der Ausbeuten bei verschiedener Destillationsdauer dienten, wurden zwei Destillationen unter genau gleichen Verhältnissen ausgeführt, um möglichst dieselben Resultate zu erhalten. Bei der einen (Nr. 1) wurde die Apparatur vorher mit N_2, bei der anderen (Nr. 2) mit CO_2 gefüllt und am Schluß der Destillation mit N_2 bzw. CO_2 ausgespült, um dann durch Vergleich der Gasanalysen die wirkliche Zusammensetzung der Gase feststellen zu können. Die Dauer dieser Destillationen, welche hauptsächlich zur quantitativen Bestimmung der bei der Destillation entstehenden Gase dienten, betrug je 15 Stunden. Es wurden alle 15 Minuten die Temperaturen sowie Gasmengen usw. gemessen. In der Tabelle S. 8 und der Kurve S. 9 sind die Ablesungen zwecks leichteren Überblicks pro Stunde angegeben [4]).

Weitere Destillationen (III—VIII) dienten zur Herstellung des zu untersuchenden flüssigen Destillates. Dabei wurden die Destillationsgase nicht aufgefangen. Die Temperaturablesung erfolgte stündlich. Die Fraktionsgrenzen erlitten kleine, unwesentliche Verschiebungen, da hier nicht die Beschaffenheit und Menge der Gase maßgebend war, sondern die Beschaffenheit der kondensierbaren Produkte. Bei diesen Destillationen wurde während der

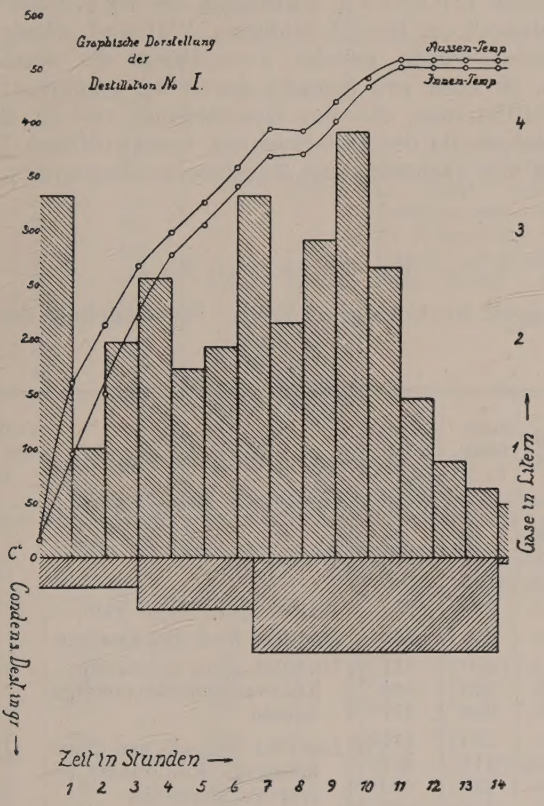
---

[4]) Da sich bei Destillation Nr. 2 (wie Tab. S. 8 zeigt) fast dieselben Werte ergeben haben wie bei Destillation Nr. 1, wurde Nr. 2 nicht gesondert graphisch dargestellt.

Vergleichende Destillationstabelle der Destillation Nr. 1 und 2.

Bei der Destillation Nr. 1: Kork = 350 g, Wassergehalt des Korkes = 4,72 %, Barometerstand = 751,8, Gastemperatur 19° C						Bei der Destillation Nr. 2: Kork = 350 g, Wassergehalt des Korkes = 4,8 %, Barometerstand = 750 mm, Gastemperatur = 18° C						
Zeit Uhr	Innentemp. bei Dest. 1 in ° C	Innentemp. bei Dest. 2 in ° C	Außentemp. bei Dest. 1 in ° C	Außentemp. bei Dest. 2 in ° C	Relais	Gase in ccm bei Dest. 1	Nr. der Gasfraktionen	Gase in ccm bei Dest. 2	Kondensation bei Dest. 1	Nr. der Fraktionen	Kond. Dest. bei Dest. 2	Nr. der Fraktionen
8	17	17	17	17	0	0		0	—		—	
9	95	94	160	160	150	3 315	I	3 770	Wasser		Wasser	
10	150	148	213	212	200	1 000		1 130	„	I = 26,5 g	Wasser leicht gelb	I = 30,0 g
11	220	220	267	261	250	1 970	II	2 005	Hellgelbe Flüssigkeit		hellgelb	
12	277	270	297	290	275	2 555		2 630	bei 265° C Teer		bei 270° C Teer	
13	305	300	325	321	300	1 730	III	1 780	Teer ganz dickflüssig	II = 40,6 g	stark dickflüssig	II = 42,6 g
14	340	331	357	353	325	1 930		1 980	Teer hellbraun, dünnflüssig		hellbraun, dünnflüssiger	
15	368	365	392	392	350	3 315	IV	3 500	Teer hellgelb, dünnflüssig		gelb, dünnflüssig	
16	370	370	390	393	350	2 150		2 000	do.		do.	
17	400	391	418	418	375	2 905		2 990	do.		do.	
18	432	420	440	440	400	3 900	V	3 700	do.		do.	
19	450	440	457	455	450	2 760		2 800	do.	III = 86,7 g	do.	III = 83,5 g
20	450	444	457	455	450	1 465		1 480	dunkler, dickflüssiger		dunkler, dickflüssiger	
21	450	445	457	456	450	875	VI	805	do.		do.	
22	450	446	457	456	450	640		600	do.		do.	
23	450	446	457	456	450	15 000	VII	15 100	do.	IV = 5,2 g	dickflüssig	IV = 3,5 g
Die Menge des am Schluß der Dest. durchgedrückten N_2-Gases						45 510	bzw.	46 270		+ in den 159,0 g		+ in den 159,6 g
						14 500	d. CO_2	- 14 700		Teerflasch. 6,0 g		Teerflasch. 6,0 g
						31 010		31 570		165,0 g		165,6 g

ganzen Dauer ein schwacher CO_2-Strom von ca. 10 Liter pro Stunde durch die Apparatur gedrückt. Bei den Destillationen Nr. 1 und Nr. 2 konnte mit dauernder Spülung nicht gearbeitet werden, da sonst die Analyse der Gase sehr erschwert bzw. unmöglich ge-



Figur 2.

wesen wäre. Um nach Möglichkeit die maximale Ausbeute an kondensierbarem Destillat zu erreichen, wurde die Destillationszeit bei den späteren Destillationen verlängert, und zwar folgendermaßen: Die eigentliche Destillationsdauer wurde wie bei Destillation Nr. 1 und 2 beibehalten. Nach dem Ablauf der 15 Stunden, nach denen die Destillation im wesentlichen schon beendet und die

Maximaltemperatur erreicht ist, wurde der Ofen nicht abgestellt, sondern 10—12 Stunden noch auf der Maximaltemperatur gehalten. So erreicht man eine kleine Erhöhung bei den Ausbeuten der letzten Fraktion um ca. 5 g. Wie auch aus den folgenden Destillationstabellen hervorgeht, betrug somit die Destillationsdauer der Fraktionen 1, 2 und 3 je 4 Stunden, die der 4. (letzte) Fraktion mit „Ausblasen" ca. 10—12 Stunden. Während dieser Zeit der „Nachperiode" wurde zwecks Ausspülung ein stärkerer CO_2-Strom (ca. 80 Liter pro Stunde) durch die Apparatur gedrückt. Solche Destillationen, die eine Gesamtdauer von ca. 25 Stunden hatten, lieferten die der Untersuchung unterworfenen Fraktionen. Sie sind in den nachfolgenden Tabellen wiedergegeben.

Destillation Nr. 3.

Eingewogene Korkmenge = 350 g. Wassergehalt des Korkes = 4,0%.

Zeit Uhr	Relais in °C	Innentemp. in °C	Außentemp. in °C	Beschreibung des kondensierten Destillats	Nr. d. Fr. u. Menge des in der Vorl. kond. Dest.
9	0	16	16		
10	150	77	150	Wasser	
11	200	120	200		I = 35,0 g
12	250	210	250	Wasser ganz leicht gelb	
13	275	260	281	Destillat wird dickflüssiger	
14	300	290	311	Destillat ganz dickflüssig,	
15	325	320	344	Kühlwasser mußte erwärmt	II = 45,4 g
16	350	355	377	werden	
17	375	390	414	Destillat hellgelb und dünn-	
18	400	411	437	flüssiger, Kühlwasser er-	III = 72,3 g
19	450	430	450	wärmen abgestellt	
20	450	435	450		
10	450	435	450		IV = 14,3 g

Insgesamt = 167,0 g

Destillation Nr. 4.

Eingewogene Korkmenge = 350 g.

Zeit Uhr	Relais in °C	Innentemp. in °C	Außentemp. in °C	Nr. d. Fr. u. Menge des in der Vorl. kond. Dest.	Bemerkung
9	0	15	15		
10	150	83,5	151	I = 21,3 g	
11	200	125	200		
12	250	207	250		
13	275	260	284		
14	300	287	314	II = 53,7 g	
15	325	318,5	340		
16	350	354	381		
17	375	386	405		
18	400	407	432	III = 73,0 g	
19	450	426	445		
20	450	432	450		
11	450	437	446	IV = 15,8 g	
12	450	437	447		

Insgesamt = 163,8 g

Da die Beschaffenheit der kondensierten Destillate in dieser und folgenden Destillationen, wie bei Dest. Nr. 3 angeführt ist, fällt die Rubrik „Beschreibung des kond. Destill." weg

Destillation Nr. 5.

Eingewogene Korkmenge = 350 g.

Zeit Uhr	Relais in °C	Innentemp. in °C	Außentemp. in °C	Nr. d. Fr. u. Menge des in der Vorl. kond. Dest.
9	0	16	16	
10	150	80	149	I = 23,0 g
11	200	131	203	
12	250	212	250	
13	275	260	283	
14	300	282	310	II = 53,0 g
15	325	320	341	
16	350	355	380	
17	375	381	410	
18	400	415	433	III = 82,5 g
19	450	431	445	
20	450	435	450	
21	450	437	448	
22	450	436	445	IV = 13,0 g
10	450	437	445	
11	450	437	445	

Insgesamt = 170,5 g

Destillation Nr. 6.

Eingewogene Korkmenge = 350 g. Wassergehalt = 4,74%.

Zeit Uhr	Relais in °C	Innentemp. in °C	Außentemp. in °C	Nr. d. Fr. u. Menge des in der Vorl. kond. Dest.
10	0	17	17	
11	150	76	150	I = 22,3 g
12	200	140	204	
13	250	219	254	
14	275	263	284	
15	300	286	310	II = 55,2 g
16	325	320	344	
17	350	354	380	
18	375	388	405	
19	400	417	437	III = 69,0 g
20	450	437	447	
21	450	440	447	
9	450	437	445	IV = 17,2 g
10	450	440	447	

In einer weiteren mit Eiskochsalz gekühlten Vorlage = 2,3 g

Insgesamt = 166,0 g

Destillation Nr. 7.

Eingewogene Korkmenge = 350 g.

Zeit Uhr	Relais in °C	Innentemp. in °C	Außentemp. in °C	Nr. d. Fr. u. Menge des in der Vorlage kond. Destillates
10	0	16	16	
11	150	80	150	I = 22,4 g
12	200	140	203	
13	250	216	254	
14	275	260	282	
15	300	274	307	II = 57,0 g
16	325	319	345	
17	350	354	380	
18	375	383	417	
19	400	414	437	III = 77,6 g
20	450	430	450	
21	450	431	445	
11	450	432	446	IV = 13,3 g
12	450	436	449	

In der mit Eiskochsalz gekühlten Vorlage = 2,5 g

Insgesamt = 172,8 g

Destillation Nr. 8.

Eingewogene Korkmenge = 350 g.

Zeit Uhr	Relais in ° C	Innentemp. in ° C	Außentemp. in ° C	Nr. d. Fr. u. Menge des in der Vorlage kond. Destillates
9	0	16	16	
10	150	80	150	
11	200	127	201	I = 23,0 g
12	250	200	252	
13	275	261	280	
14	300	286	307	
15	325	312	344	II = 54,8 g
16	350	352	371	
17	375	380	407	
18	400	407	435	
19	400	413	431	III = 79,6 g
20	450	429	445	
9	450	435	445	IV = 13,7 g
	In der mit Eiskochsalz gekühlten Vorlage			= 3,4 g
				Insgesamt = 174,5 g

Fraktionsgrenzen:

Die Destillationsgase wurden, wie aus Tabelle S. 8 zu ersehen ist, in 7 Fraktionen aufgefangen.

Fraktion Nr. I . . 17—148° C
„ „ II . . 148—220° C
„ „ III . . 220—350° C
„ „ IV . . 350—370° C
„ „ V . . 370—440° C
Fraktion Nr. IV und Nr. VII . . 440—446° C

Bei der weiteren Untersuchung der kondensierbaren Destillate gelangten nur die Produkte der 3. bis 8. Destillation zur Verarbeitung.

Bei diesen Destillationen war im Durchschnitt das Temperaturintervall

der Fraktion Nr. I . . 15 —210° C
„ „ „ II . . 210 —354° C
„ „ „ III . . 354 —433,6° C
„ „ „ IV . . 433,6—436,6° C

Aus den Tabellen ist ersichtlich, daß die Fraktionsgrenzen nur ganz geringe Verschiebungen zeigen, so daß diese Durchschnittswerte als tatsächliche Werte anzusehen sind. Daher war auch die Vereinigung der korrespondierenden Fraktionen der Destillationen Nr. 3—8 ermöglicht.

Destillationsausbeuten[5]).

Sämtliche Destillationen wurden mit je 350 g Kork ausgeführt (Feuchtigkeitsgehalt im Mittel = 4,66%). Die Durchschnittsausbeuten sind:

135 g Rückstand = 38,5% (weiterhin als Korkkoks bezeichnet)
28,5 Liter Gas, was ca. 41,2 g ausmacht = 11,7%
173,5 g kond. Destillat (78,29 g Korkessig u 95,21 g Korkteer) = 49,6%
Destillationsverlust ca. = 0,2%

Nach Fraktionen verteilt sich das kond. Destillat wie folgt:

Fraktion Nr. I: 22,7 g = 13,08 % des kond. Dest. = 6,49 % d. Korkes
„ „ II: 56,0 g = 32,22 % „ „ „ = 16,00 % „ „
„ „ III: 78,6 g = 45,35 % „ „ „ = 22,48 % „ „
„ „ IV: 13,5 g = 7,78 % „ „ „ = 3,86 % „ „[6])

In der Schutzvorlage, welche mit Eiskochsalz gekühlt war, kondensierten im Durchschnitt 2,7 g = 1,57% des kond. Destillates = 0,77% des Korkes. Die kondensierten Destillate wurden durch Absitzenlassen und Zentrifugieren in „Teer" und „Korkessig" getrennt.

Die Fraktion Nr. I besteht nur aus Korkessig.
„ „ „ II „ aus 65,47 % Korkessig und 34,53 % Teer
„ „ „ III „ „ 21,48 % „ „ 78,52 % „
„ „ „ IV „ „ 13,97 % „ „ 86,03 % „

In der Schutzvorlage kondensierte nur Teer.

Demgemäß ist also die größte Korkessigfraktion die Fraktion Nr. II und die größte Teerfraktion Nr. III.

Allgemeine Betrachtung des Destillationsverlaufes.

Die Ausbeuten sind von der Verkohlungsgeschwindigkeit abhängig. Bei größerer Destillationsgeschwindigkeit wurde mehr Teer und weniger Kohle erhalten.

Da Kork kein einzelnes chemisches Individuum ist, sondern ein Agglomerat höchst verwickelt zusammengesetzter Verbindun-

---

[5]) Es muß bemerkt werden, daß an den beiden Enden der Destillationstrommel 5—10% des Korkes nicht ganz vollkommen verkohlten. Dieser Umstand ist aber zu vernachlässigen.

[6]) Die letzte Fraktion ist nicht ganz als reine Fraktion anzusehen; durch den stärkeren Gasstrom wird sicherlich mancher Bestandteil mit hineingespült, der den früheren Fraktionen angehört.

gen darstellt, so treten durch Einwirkung von Wärme eine ganze Reihe von Reaktionen auf, die sich überlagern und von denen jede bestimmte Wirkungen hervorruft. Daher kommt vielleicht das wechselnde Bild der Kurve auf S. 9.

Aus den erhaltenen Kurven und Destillationstabellen ist es nicht möglich anzugeben, bei welcher Temperatur die Zersetzung beginnt. Schon der Begriff „Zersetzung" deckt übrigens den Vorgang nicht restlos, denn höchstwahrscheinlich destillieren einige Bestandteile unzersetzt über. So wurden z. B. bei den als Vorversuche dienenden Destillationen kleine Kristalle im Destillat aufgefunden, die denselben Geruch und Charakter aufweisen, wie durch Extraktionen gewonnenen Kristalle [7]). Die Analyse der Gasfraktionen zeigt aber, daß eine Zersetzung schon bei 150° C vorhanden ist, bei dieser Temperatur ist die Reaktion indessen noch sehr träge und hat wenig Bedeutung. Merkbar wird sie erst bei ca. 220° C. Bei ca. 260° C liegt der Teerpunkt. Von dieser Temperatur an verläuft die Destillation rasch unter Bildung von beträchtlichen Mengen von flüssigen und gasförmigen Destillaten.

Wenn wir aus einem Vergleich der Mengen der Destillationsprodukte und der Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung im Innenraum der Destillationstrommel auf die Zersetzung schließen dürfen, so können wir bei etwa 270° C; 370° C und 420° C eine stärkere Zersetzungsperiode annehmen. Die Hauptmenge der Destillationsprodukte wurde zwischen 220 und 420° C gewonnen. In dieser Periode nähert sich die Innentemperatur schneller der Außentemperatur, was auf einen exothermen Verlauf der Reaktion hinweisen könnte. Es kann aber auch auf eine Abnahme der Isolierfähigkeit des Korkes zurückzuführen sein. Daß aber bei gleicher Außenheizung die Temperatur bei der Destillation von Kork im Heizraum höher steigt, als bei einem leeren Versuch, weist auf den exothermen Verlauf hin. Dieser kann aber wegen der Art der Temperaturmessung (das äußere Thermoelement erhält Wärme nicht nur von außen, sondern eventuell auch vom Destillationsgefäß) nicht ausgeprägt erscheinen. Sonst müßte die Innentemperatur die Außentemperatur überschreiten. Ich muß bemerken, daß bei einer Destillation in einer Glasapparatur durch Zusammentreffen mehrerer für die Destillation günstiger Umstände, die Innentemperatur tatsächlich die Außentemperatur um etwa 10° C überschritten hat.

---

[7]) Zur Orientierung wurden am Anfang der Arbeit auch Extraktionsversuche angestellt; die erhaltenen Resultate stimmten mit den Literaturangaben überein und brauchen demgemäß hier nicht weiter erörtert zu werden.

Untersuchung der Destillationsprodukte.

A. Die Korkkohle.

Die Korkkohle ist ein ganz leichtes, lockeres Produkt von tiefschwarzer Farbe. Die Analyse der bei 105° C getrockneten Korkkohle ergab die Werte:

0,1139 g Subst.: 0,3921 g CO_2, 0,0380 g H_2O

entspr.: 93,89% C; 3,73% H; 2,38% O

Die Aschebestandteile: 1,6457 g Korkkohle geglüht = 0,0363 g Rückstand, entsr. 2,1% der Kohle.

B. Die Gase.

Die Gase sind farblos und brennbar. Sie besitzen einen recht unangenehmen Geruch. Die Tabellen auf S. 17 ergeben die Zusammensetzung der einzelnen Gasfraktionen bei den Destillationen Nr. 1 u. 2. Aus der Tabelle S. 16 ist die wirkliche Zusammensetzung der Gase zu ersehen, wie sie sich aus den erhaltenen Gasmengen nach Abzug des als Spülgas verwandten CO_2 bzw. N_2 errechnen läßt. Die Berechnung besteht in einer Kombination der Werte der Destillationen Nr. 1 u. 2. Da die Verdünnung in beiden Fällen genau die gleiche war, müssen die Werte bis auf die von N_2 und CO_2 annähernd übereinstimmen, was die Tabellen (S. 17) auch beweisen.

Wirkliche Zusammensetzung der Gase.

(CO_2 der Destillation Nr. 1 in die Werte der Destillation Nr. 2 substituiert und auf 100 ccm umgerechnet.)

Nr. der Fraktion	Gewonnen bei °C Verkohlungstemp.	Zusammensetzung der Gase in Prozenten						
		CO_2	C_nH_{2n}	O_2	CO	C_nH_{2n+2} und Naphth. a. CH_4 ber.	H_2	N_2
I	17—148	5,44	—	17,89	—	—	—	76,68
II	148—220	62,74	—	6,15	5,01	—	—	26,1
Probe	320—325	77,5	2,7	0,9	11,5	—	—	7,4
III	220—350	72,10	3,9	0,7	12,31	2,66	1,25	7,05
IV	350—370	56,26	4,5	0,5	18,04	11,8	1,4	
V	370—440	32,7	8,3	0,4	14,95	25,95	14,1	
VI u. VII	400—446	23,7	10,0	0,7	10,01	56,6	26,5	

Auf das Gesamtgas umgerechnet:

$CO_2 = 42{,}18\ \%$; $C_nH_{2n} = 5.07\ \%$; $O_2 = 3{,}63\ \%$; $CO = 11{,}23\ \%$; C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n} vom Naphthentypus auf CH_4 berechnet $= 15{,}87\ \%$; $H_2 = 3{,}24\ \%$.

Gase der Destillation Nr. 1.

(Apparatur mit N_2 gefüllt.)

Nr. der Fraktion	Gewonnen bei ° C Verkohlungstemperatur	Dest.-Dauer während der Fraktion in Stunden	Zusammensetzung der Gase in Prozenten							Menge der Gase in L. bei 0° C u. 760 mm
			CO_2	C_nH_{2n}	O_2	CO	C_nH_{2n+2} u. Naphthene auf CH_4 ber.	H_2	N_2	
I	17—150	2	0,91	—	2,62	—	—	—	96,47	3,76
II	150—220	1	35,7	—	3,6	2,95	—	—	57,75	1,78
Probe bei 320—325° C [1])	220—325		77,3	2,5	1,1	11,0	—	—	8,1	—
III	220—360	3½	70,95	3,14	0,8	11,9	2,4	1,1		6,94
IV	360—370	1½	56,3	4,1	0,5	17,6	11,0	1,4		3,65
V	370—450	3	32,0	8,2	0,41	14,65	29,6	14,3		8,66
VI u. VII	450	4	23,66	9,6	0,6	10,5	51,9	27,6		3,14
										27,93

Gase der Destillation Nr. 2. (Apparatur mit CO_2 gefüllt.)

I	17—148	2	84,15	—	3,0	—	—	—	12,85	4,44
II	148—220	1	78,80	—	3,5	2,95	—	—	14,85	1,82
Probe	320—325	—	77,5	2,7	0,9	11,5	—	—	7,4	—
III	220—358	3½	73,0	3,8	0,7	12,0	2,6	1,0		7,00
IV	358—370	1½	56,26	4,5	0,5	18,04	11,8	1,4		3,70
V	370—440	3	32,7	8,3	0,42	14,95	25,95	14,1		8,51
VI u. VII	440—446	4	23,7	10,0	0,7	10,1	56,6	26,5		2,87
										28,44

[1]) Entspricht der in der Industrie angewandten „Backtemperatur".

Die Werte für N_2 erhält man aus der mit CO_2 und die von CO_2 aus der mit N_2 verdünnten Bestimmung. Auf die Summe der so erhaltenen Gasvolumina, bei denen also das verdünnende Gas ausgeschaltet ist, bezieht man die Volumina der einzelnen Bestandteile. So ergeben sich die Werte der Tabelle S. 16. Der Prozentgehalt an N_2 ist ab Fraktion Nr. IV deswegen nicht angegeben, weil diese wegen der Gegenwart von Methanhomologen oder Naphthenkohlenwasserstoffen ungenau sind [8] [9]. Dieser Umstand verursachte auch, daß bei einigen Fraktionen die Prozentzahl 100 überschritten wurde, da die beiden Bestandteile auf Methan berechnet wurden. Eine Trennung wurde zur Zeit wegen der Schwierigkeit der vorhandenen Methoden nicht ausgeführt.

Es ist interessant, in der Tabelle S. 16 die Zu- und Abnahme der einzelnen Gase mit steigenden Temperaturen zu beobachten. Z. B. steigt der Gehalt an CO_2 bis 320° C auf ein Maximum von 77,5%, um dann bis 23,7% zu fallen. Die Menge des CO wächst bis 370° C. Die Sauerstoffmenge fällt dauernd bis 440° C, dann erhöht sie sich etwas. Der hohe Anfangsgehalt der Gase an O_2 ist in dem Luftgehalt der Korkzelle begründet.

Im allgemeinen ist also zu sehen, daß anfangs CO_2 und CO dominieren. Bei höherer Temperatur aber besteht das Gas hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen.

C. Die flüssigen Destillate.

Das flüssige Destillat kommt aus der Retorte braun bis hellgelb. Seine Viskosität wechselt mit der Destillationstemperatur (siehe Tabellen). Nachträglich werden alle Destillate dunkel und dünnflüssiger. Diese Änderung beruht wahrscheinlich auf Autoxydation durch den in den Korkgasen enthaltenen Sauerstoff. Das Dünnflüssigerwerden des Destillats könnte man bei den ersten Fraktionen durch eine starke Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur erklären. Bei der letzten Fraktion, besonders zum Schluß, kommt das Destillat ganz dickflüssig, sozusagen fest in den

---

[8]) Siehe auch Engler, B. 42 S. 4622 (1909).

[9]) Die Gegenwart von Methanhomologen oder Naphthenkohlenwasserstoffen wurde dadurch festgestellt, daß bei der Explosion des nicht absorbierbaren Gasrestes (H_2, CH_4, N_2) mehr CO_2 entstand, als bei Gegenwart von nur CH_4 möglich wäre. Die Untersuchung des kondens. Destillates bildet auch eine Stütze für die Anwesenheit von gasförmigen Naphthenkohlenwasserstoffen.

Kühler, fließt erst bei 40° C „Kühlwassertemperatur“ ab, wird dann aber auch in einigen Stunden dunkler gefärbt und dünnflüssig. Dieser Vorgang muß mit einer Autoxydation und Entpolymerisierung zusammenhängen. Es scheint auch während dessen Wärme frei zu werden.

Das Destillat wurde in 4 Fraktionen aufgefangen.

Fraktion I (besteht nur aus Korkessig) und auch der übrige Korkessig besitzt die Dichte 1,0

Teer	der	Fraktion	II	besitzt	die	Dichte	(bei 15° C)	0,992
„	„	„	III	„	„	„	(„ 15° C)	0,905
„	„	„	IV	„	„	„	(„ 15° C)	0,930

Fraktion I enthält keinen teerigen Anteil und ist gelb gefärbt.

Die wäßrige Schicht der II. Fraktion ist rötlichbraun, die teerige dunkelbraun gefärbt und ist bei Zimmertemperatur nicht dünnflüssig.

Die wäßrige Schicht der III. Fraktion ist hellgelb (opalisiert), die teerige Schicht ist ganz dunkelbraun und besitzt einen grünlichen Stich.

Die wäßrige Schicht der Fraktion Nr. IV ist violett, die Teerschicht grünlichbraun und fluoresziert grün. Die Farbänderungen sind nach Reagenzversuchen hauptsächlich auf die Abnahme der H-Ionenkonzentration zurückzuführen.

1. Der Korkessig.

Durch Zugabe von KOH wird der Korkessig karminrot, welche Farbe durch Essigsäure wieder verschwindet. Die alkalische rote Lösung mit Dewarda-Legierung versetzt wird orangegelb. Geschüttelt wird er durch Oxydation grün. Durch Einwirkung von H_2O_2 wird seine gelbliche Farbe dunkelgrün, diese Farbe geht allmählich in dunkelbraun über. Mit $FeCl_3$ versetzt wird die Flüssigkeit grün, was auf die Gegenwart von Brenzkatechinderivaten schließen läßt. Mit Natriumsulfitlösung versetzt wird die Flüssigkeit violett, durch Zugabe von Essigsäure tritt Entfärbung ein; stufenweise mit KOH versetzt wird die Lösung grünlichblau bis dunkelblauviolett und plötzlich karminrot.

Diese kleinen Reagenzversuche zeigen schon an, daß, wie es auch zu erwarten war, der Korkessig eine große Menge von verschiedenen Substanzen enthält.

a) Säuren und Phenole.

Obwohl sicherlich mehrere Säuren im Korkessig vorhanden sind — der Geruch der Buttersäure z. B. wurde öfters beobachtet —, konnte von den Säuren nur die Ameisensäure und die Essigsäure exakt nachgewiesen werden.

Ameisensäure: Die aus den Säuren des Korkessigs hergestellten Silbersalze scheiden auch im Dunklen in der Hitze Silber ab, was auf Ameisensäure deutet. Das Wasserdampfdestillat des Korkessigs mit einigen Kristallen $HgCl_2$ versetzt und erwärmt gibt eine Trübung, welche durch Hg_2Cl_2 bedingt ist [10]).

Quantitativ wurde die Ameisensäure in der auf S. 30 beschriebenen Apparatur bestimmt. Sie wurde durch Merkurioxyd zu CO_2 oxydiert und dieses in einem Kaliapparat aufgefangen und gewogen. Sie verteilte sich wie folgt auf die einzelnen Fraktionen des Korkessigs.

Fraktion	I	Gehalt:	0,356%	Ameisensäure
„	II	„	0,280%	„
„	III	„	0,125%	„
„	IV	„	0,063%	„

Die gewonnene Ameisensäure macht also 0,26% des Gesamtkorkessigs und 0,059% des angewandten Korkes aus. Der Korkessig enthält demnach ziemlich geringe Mengen Ameisensäure, deren Menge zu Anfang der Destillation am größten ist und im Laufe der Destillation stets abnimmt.

Essigsäure: Die Kakodyloxydreaktion ist positiv. Außerdem wurde die Anwesenheit der Essigsäure im Korkessig auch durch Darstellung und Analyse des Silbersalzes bewiesen.

Die Menge der Essigsäure in den einzelnen Fraktionen wurde quantitativ bestimmt. Zur Entfernung der Phenole wurde der Korkessig mit Chloroform ausgeschüttelt; mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit NaOH gegen Phenolphthalein titriert und die Acidität des Destillates nach dem Abzug der Ameisensäure auf Essigsäure berechnet. Sie verteilte sich wie folgt auf die einzelnen Fraktionen des Korkessigs:

Fraktion	I	Gehalt:	7,98%	Essigsäure
„	II	„	14,33%	„
„	III	„	3,74%	„
„	IV	„	2,58%	„

[10]) Kraus, B. 62 S. 488 (1929).

Man erhält somit an Essigsäure 9,92% des Gesamtkorkessigs und 2,22% des angewandten Korkes.

Daraus, daß die Säuren der III. und IV. Fraktion mit Wasserdampf langsamer überdestillierten, kann man auf Vorhandensein von höheren Fettsäuren schließen.

Der Rückstand des Chloroformextrakts entspricht ungefähr der Menge der im Korkessig vorhandenen Phenole, die sich, wie folgt, auf die Fraktionen verteilen:

Fraktion	I	Gehalt: ca.	0,4%
„	II	„ „	1,0%
„	III	„ „	0,8%
„	IV	„ „	1,3%

b) Aldehyde und Ketone.

Wurde das nach der Titration der Säuren zurückgebliebene Wasserdampfdestillat der Fraktion Nr. I und II mit NaOH versetzt und längere Zeit gekocht, so wurde beobachtet, daß die Alkalität der Lösung abnahm. Diese neue Säurebildung findet darin ihre Begründung, daß in der Fraktion Nr. I und II des Korkessigs Formaldehyd vorhanden ist, welcher in alkalischer Lösung gekocht nach der Formel:

$$2\,CH_2O + H_2O = CH_3OH + HCOOH$$ [11])

in Ameisensäure und Methylalkohol übergeht. So wurde das Formaldehyd indirekt nachgewiesen.

Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung entsteht im Korkessig augenblicklich eine starke Silberabscheidung. Nach dem Abfiltrieren des Silberniederschlages entsteht auf weiterem Zusatz von ammoniakalischer Silbernitratlösung nur nach dem Erwärmen eine weitere Silberabscheidung, und zwar in geringerem Maße [12]). — Fehlingsche Lösung wird augenblicklich reduziert. — Fuchsinschweflige Säure wird sogleich rot gefärbt. — Phloroglucin [13]) in Gegenwart von Salzsäure erzeugt zunächst eine weingelbe Färbung, bald darauf trübt sich die Lösung. Die Farbe wird rötlichbraun. Beim Kochen geht die Trübung in braunrote Flocken über.

---

[11]) Klason, Journ. f. prakt. Chem. 89—90 S. 417 (1914).

[12]) All diese Versuche wurden mit einem Gemisch der 4 Fraktionen des Korkessigs ausgeführt. Der rötlichbraun gefärbte Korkessig wurde zwecks Entfärbung mit etwas Supra-Norrit geschüttelt. Es wurde damit nicht viel gewonnen, da statt der rötlichbraunen durch Oxydation eine grünliche Farbe entstand.

[13]) Tollens, A. 299 S. 317; Councler, Chem. Ztg. 20 S. 7; C. II S. 486 (1896) und C. I S. 269 (1897).

— Mit Nitroprussidnatrium [14]) entsteht eine grauweiße Trübung. — Mit Phenylhydrazinchlorhydratlösung [15]) gibt der ursprünglich grünlich gefärbte Korkessig eine gelbliche Trübung. Die Farbe geht langsam in intensiv rötlichorange über. Auf Zugabe von einigen Tropfen einer frisch bereiteten Nitroprussidnatriumlösung und konz. NaOH schlägt die Farbe auf einen Augenblick in blauviolett über, was für Formaldehyd charakteristisch ist, dann entsteht eine rotbraune Trübung, welche sich in Flocken umformt. Zum Schluß entsteht eine karminrote Farbe, welche aber wahrscheinlich durch NaOH bedingt ist.

Wird ein Gemisch von Phenylhydrazinchlorhydrat und Korkessig mit Eisenchlorid versetzt, so entsteht eine schwarze Farbe, welche sich auf Zugabe von konz. HCl in rotbraun umwandelt und später in bräunlichorange übergeht. Bei Gegenwart von Natriumacetat entsteht mit Phenylhydrazinchlorhydratlösung ein Niederschlag, nach einiger Zeit färbt sich die Lösung ziegelrot.

Der Korkessig gibt also alle für Aldehyde charakteristischen Farbreaktionen.

Danach wurde versucht, durch p-Nitrophenylhydrazin einzelne Aldehyde und Ketone zu isolieren [16]). Es wurde ein ziemlich geringer rötlichdunkelbraun gefärbter Niederschlag erhalten, welcher ganz unscharf bei ca. 160° C schmilzt. Die Phenylhydrazone wurden aus Alkohol umkristallisiert. Das Produkt fängt schon bei 160° C an zu sintern und schmilzt bei 210° C ohne Zersetzung. Es ist ein Gemisch von Hydrazonen, aus welchen durch Umkristallisieren kein reiner Körper erzielt werden konnte.

In verdünnter NaOH löst sich die Substanz mit rotvioletter Farbe [17]), bei Zusatz von Äthylalkohol schlägt die Farbe in intensiv ultramarinblau [17]) über, beim Stehenlassen geht die Farbe in rötlichviolett [17]) über [18]).

---

[14]) Fresenius, Ztschr. f. analyt. Chem. 32 S. 349.

[15]) E. Rimini, C. (1899) S. 1152.

[16]) Bamberger, B. 32 S. 1803 (1899); H. Hyde ebenda S. 1810.

[17]) Es muß hier noch bemerkt werden, daß die farbigen Salze sich mit Äther oder Aceton gut ausschütteln lassen. Diese Tatsache ist in der Literatur noch nicht festgestellt. Z. B. die Substanz wurde in NaOH gelöst, wodurch eine rotviolette Farbe entsteht. Auf Alkoholzusatz trat eine starke Farbvertiefung ein, welche nach Bamberger durch Zurückdrängen der Hydrolyse entstehen soll. Diese so entstandene „Reinfarbe" läßt sich aber mit Äther oder Aceton teilen. Mit Äther geschüttelt bildet sich unten eine rötlichgelbe, oben eine violette Farbschicht; mit Aceton geschüttelt bildet sich unten eine rote, oben eine blaue Schicht. Diese Erscheinungen müssen noch nachgeprüft werden. Es ist möglich, daß damit ein allgemeines Trennungsverfahren einiger Aldehyde und Ketone ausgearbeitet werden kann.

Ein aus Benzol umkristallisierter Teil löst sich mit roter Farbe in NaOH, was auf Acetonnitrophenylhydrazon deutet [19]).

Quantitative Bestimmung der reduzierenden Substanzen.

Sie erfolgte nach der Methode von Büttner und Wislicenus [20]). Die Hauptmenge dieser Substanzen bilden die Aldehyde und die Ameisensäure. Die Methode beruht auf dem Verbrauch von ammoniakalischer Silbernitratlösung.

2,5 g Korkessig der Fraktion I verbrauchten 30 ccm n/10 ammoniakal. Silbernitratlösung;

2,5 g Korkessig der Fraktion II verbrauchten 76 ccm n/10 ammoniakal. Silbernitratlösung;

2,5 g Korkessig der Fraktion III verbrauchten 45 ccm n/10 ammoniakal. Silbernitratlösung;

2,5 g Korkessig der Fraktion IV verbrauchten 30 ccm n/10 ammoniakal. Silbernitratlösung.

Unter Berücksichtigung der quantitativen Fraktionswerte der schon behandelten Ameisensäure ist ersichtlich, daß die größte Korkessigfraktion Nr. II die größte Menge der Aldehyde enthält.

c) Isolierung und Nachweis des Methylalkohols.

Nach entsprechender Vorbehandlung des Korkessigs [21]) wurde aus den in Betracht kommenden Fraktionen mittels p-Nitrobenzoylchlorid der p-Nitrobenzoesäuremethylester dargestellt und identifiziert. Auf Grund dieses qualitativen Befundes wurde nach der bekannten Methode von Zeisel, Methylalkohol in den einzelnen Fraktionen des Korkessigs quantitativ bestimmt [22]). Sie verteilte sich wie folgt auf die einzelnen Fraktionen:

Fraktion	I	Gehalt:	0,378%	Methylalkohol
„	II	„	1,892%	„
„	III	„	2,137%	„
„	IV	„	1,862%	„

Die Menge des gefundenen Methylalkohols beträgt also 1,51% des gesamten Korkessigs und 0,067% des angewandten Korkes.

---

[18]) Nach Bamberger zeigt diese Farbe Formaldehyd an: B. 32 S. 1806 (1899).

[19]) Bamberger, B. 26 S. 1306.

[20]) Büttner u. Wislicenus, Journ. f. prakt. Chemie 79—80 S. 185.

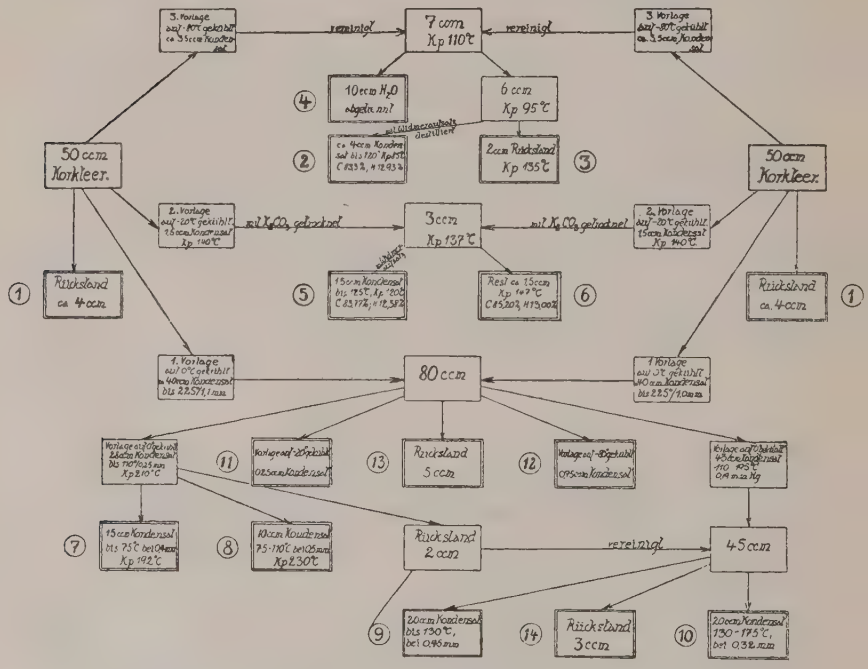
[21]) Siehe Versuchsteil.

[22]) Büttner u. Wislicenus, Journ. f. prakt. Chemie (79—80 S. 182 und Stritar u. Zeidler, Ztschr. f. analyt. Chem. 43 S. 395 (1904).

2. Der Korkteer.

Da die wesentlich größte Teerfraktion die Fraktion Nr. III ist (354—433,6° C), wurden alle Versuche mit dieser ausgeführt. Die Teerfraktionen Nr. II und Nr. IV wurden im Laufe dieser Arbeit nicht untersucht. Im folgenden wird also unter „Teer" immer die Fraktion Nr. III verstanden werden.

Die Elementaranalyse ergab die Werte 82,24% C und 11,41% H (0,1309 g Subst., 0,3955% g CO_2, 0,1335 g H_2O). Aus diesen Werten sieht man schon, daß Kohlenwasserstoffe eine dominierende Rolle darin haben werden. Um einen Überblick über Art und Mengenverhältnisse der Bestandteile dieses Korkteers zu gewinnen, wurden zweimal 50 ccm dieses Teeres, wie unten schematisch dargestellt ist, fraktioniert destilliert. Die Endfraktionen sind mit Nummern kenntlich gemacht; die größeren von ihnen (Nr. 7, 8, 9



Teertrennungsschema Nr. 1.
Gesamtausbeute 92 ccm. Destillationsverlust 8%.

u. 10) wurden quantitativ in Neutralbestandteile, Phenole, Fettsäuren und basische Anteile getrennt [23]).

Die Reihenfolge der Operationen hat sich so gestaltet, daß zunächst ein Teil durch Ausfrieren der mit CH_3OH verdünnten Fraktionen abgetrennt wurde; das gelöst gebliebene wurde der üblichen Trennung mit NaOH und H_2SO_4 unterworfen.

In folgender Tabelle sind die Ergebnisse dieser Trennung zusammengefaßt.

Nr. der Fraktion	Neutralbestandteile			Phenole*)	Fettsäuren	Basische Bestandteile
	mit CH_3OH ausgefroren	a. d. Lösg. isoliert	Summe			
	%	%	%	%	%	%
7	—	63,50	63,50	31,00	5,40	0,1
8	2,35	59,96	62,31	38,21	2,92	0,26
9	21,34	56,00	77,34	20,71	1,62	0,33
10	42,00	40,30	82,30	15,50	1,70	0,50

*) Aus dem in NaOH gelösten mit CO_2 wieder ausgeschieden.

Das Trennungsverfahren durch Ausfrieren mit Methylalkohol ist in der Literatur noch nicht bekannt, deswegen wurden die so erhaltenen Produkte der Fraktion 9 und 10 näher untersucht.

Aus der Fraktion Nr. 9 wurde eine kristalline Masse in der Kälte isoliert, welche bei Zimmertemperatur eine gelbliche Flüssigkeit darstellt. Ihre Gesamtmenge betrug 3,53 g. Sie enthielt 85,78% C und 14,16% H (0,1290 g Subst.: CO_2 = 0,3899 g H_2O = 0,1569 g) und zeigte die Jodzahl 45,44.

Nach Entfernung der ungesättigten Anteile mit rauchender Schwefelsäure und Abtrennung der Benzolkohlenwasserstoffe mit Formaldehyd + Schwefelsäure [24]) wurde die Substanz zwischen 110 und 118° C bei 0,16 mm Hg destilliert. Sie zeigte nur noch eine Jodzahl von 1,01. Die ungesättigten Verbindungen sind also praktisch entfernt. Die Werte für C und H waren praktisch unverändert: 85,55% C und 14,21% H (0,1231 g Subst.: 0,3860 g CO_2, 0,1563 g H_2O). Diese Zahlen stimmen auf die Formel C_nH_{2n}, welche 85,61% C und 14,36% H verlangt (Naphthenwert). Eine weitere Untersuchung war wegen Materialmanges nicht möglich.

[23]) Die nähere Ausführung siehe im Versuchsteil.
[24]) Nastjukow, C. II S. 1042 (1904). Siehe auch Versuchsteil.

Aus Fraktion Nr. 10 wurde mittels Methylalkohol eine farblose Substanz isoliert, welche bei Zimmertemperatur zu einer blättrigen Kristallmasse erstarrte. Schmp. 32° C, die Jodzahl betrug 47,57. Sie enthielt 86,00% C und 14,04% H (0,1133 g Subst.: 0,3572 g CO_2, 0,1422 g H_2O). Ihr Molgewicht ist 297,8 (0,3694 g Subst. in 19,5400 g Benzol, $\triangle = 0{,}325°$ C).

Eine weitere Reinigung, wie sie mit Fraktion 9 vorgenommen wurde, mißglückte hier wegen der kleinen Mengen.

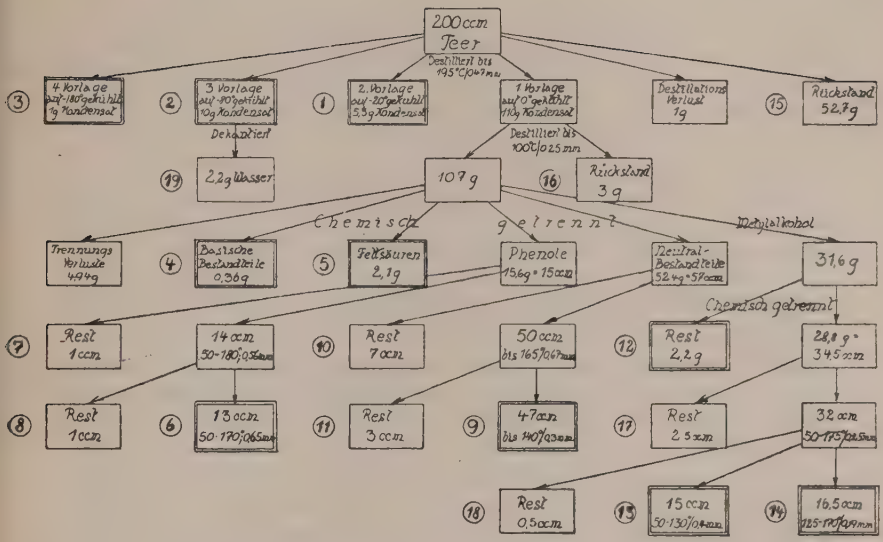
Man sieht aber, daß mittels Methylalkohol hauptsächlich gesättigten Kohlenwasserstoffe, von der Zusammensetzung $C_n H_{2n}$ isoliert werden können. Nachdem so ein quantitativer Überblick und ein Hinweis auf die Art der neutralen Bestandteile gewonnen war, wurde eine zweite Destillation des Teers angesetzt. Sie unterscheidet sich von der eben beschriebenen unter anderem dadurch, daß hier nach zweimaligem Umdestillieren im Hochvakuum zunächst eine chemische Trennung und dann erst eine fraktionierte Destillation der so erhaltenen Bestandteile vorgenommen wurde, während früher erst fraktioniert und dann chemisch getrennt wurde. Den Gang und die Ergebnisse dieser Destillation zeigt das Schema auf S. 27 [25]).

Da die Aufzählung der einzelnen Manipulationen und ihre Ergebnisse bei der großen Zahl der Fraktionen den Überblick über das Gesamtresultat verwirren würde, werden sie nur im experimentellen Teil behandelt. Hier sei nur hervorgehoben, daß die erhaltenen Neutralbestandteile, die den bedeutsamsten Gegenstand der Untersuchung bildeten, hauptsächlich aus gesättigten, ungesättigten und Benzolkohlenwasserstoffen bestanden.

Die Isolierung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe wurde zuerst nach dem Edeleanu-Verfahren versucht. Die dabei notwendige Bildung zweier Schichten, deren eine die ungesättigten Bestandteile enthalten mußte, trat trotz verschiedentlicher Abänderung der Temperaturbedingungen nicht ein. Weiter wurde der Versuch gemacht, die ungesättigten Verbindungen an Mercuriacetat zu addieren, wie es z. B. beim Dihydronaphthalin durchgeführt wurde [26]). Da sich auch hierbei kein Erfolg einstellte, wurde ihre Abtrennung aufgegeben. Es blieb nunmehr kein anderer Weg, als

[25]) Der erste Destillationsrückstand ist wesentlich größer, als er bei der vorigen Destillation war. Dies findet darin seine Begründung, daß der Ansatz am Destillierkolben höher war als bei der früheren Teerdestillation (S. 24). Dieser Umstand erleichtert wesentlich die Destillation, verringert aber die Destillationsausbeute.

[26]) Straus u. Lemmel, B. 46 S. 236 (1913).



Teertrennungsschema Nr. 2.

daß die ungesättigten und gleichzeitig auch die Benzolkohlenwasserstoffe, deren Menge sehr gering war, durch Schütteln mit rauchender Schwefelsäure bzw. durch die Formolreaktion zu entfernen, wobei sie natürlich chemisch verändert wurden.

Der nach der Reinigung verbleibende Hauptteil besteht aus einem Gemisch von Naphthenkohlenwasserstoffen. Hieraus wurden, soweit das möglich war, die einzelnen Individuen isoliert. Auf diese Weise wurden folgende Naphthene ermittelt [27]):

Hexanaphthen, das indessen von Pentanaphthen nicht vollkommen zu trennen war.

Ein Naphthen mit ungefähr 15 C-Atomen.

Tetradekanaphthen, dessen physikalische Daten (Drehung und Dichte) mit den bisher aus Erdöl isolierten Tetradekanaphthenen nicht übereinstimmen.

Ein Naphthen mit ca. 21 Kohlenstoffatomen.

Das Hauptergebnis der gesamten Korkteeruntersuchung ist also die Feststellung, daß die Neutralbestandteile des Korkteers im wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen, wie Naphthenen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Benzolkohlenwasserstoffen be-

[27]) Siehe Versuchsteil: Einzelergebnisse S. 35.

steht. Die Naphthene bilden die Hauptmenge dieser Kohlenwasserstoffe. Die Bildung von Naphthenen bei der Destillation von Fettsäuren bei ca. 400° C, mit oder ohne Druck, ist schon bekannt. Die vorhandene reichliche Literatur ist in übersichtlicher Weise von A. D. Petrow zusammengestellt worden [28]).

Da der Kork laut Literaturangaben bei der Verseifung ca. 40 bis 50% Fettsäuren liefert und die eigentliche Korksubstanz nach Zetsche und Rosenthal [29]) ausschließlich aus Fettsäuren bestehen soll, liegt hier ein Zusammenhang nahe.

Eine spätere Arbeit soll exakt feststellen, aus welchen Korkbestandteilen diese Naphthenkohlenwasserstoffe bei der Destillation entstehen. Der Kork müßte dann erschöpfend extrahiert und ein „Reinkork" dargestellt werden. Die erhaltenen Produkte wären dann einzeln zu destillieren und die Destillate zu untersuchen. Aus diesen Ergebnissen müßte es dann möglich sein, Rückschlüsse auf die Konstitution der Korksubstanz zu ziehen.

Vergleicht man die Destillationsprodukte des Korkes mit denen des Holzes, so ergibt sich, daß die Korkgase an CO, und N_2 ärmer, an CO_2, H_2 und CH_4 bedeutend reicher sind. Beim Korkessig zeigen sich niedrigere Säure- und Methanolwerte, dagegen höhere Werte für reduzierende Substanzen. Im Korkteer überwiegen die Neutralbestandteile sehr stark auf Kosten der Phenole und basischen Bestandteile, welche beim Holzteer einen größeren Platz einnehmen. Naphthenkohlenwasserstoffe wurden im Holzteer nicht gefunden.

Daß nicht alle Ergebnisse restlos ausgewertet werden konnten, hat seinen Grund darin, daß die Arbeit nur mit dem Ziele einer Orientierung in Angriff genommen worden war. Es war auch ständig mit Materialknappheit zu kämpfen. Diese Materialknappheit wurde hauptsächlich durch das fraktionsweise Auffangen der kondensierten Destillate des Korkes verursacht. Diese Maßnahme war ein Fehler, da sie, ohne wesentliche Vorteile zu bringen, die für die späteren Untersuchungen verwandten Substanzmengen verringerte und außerdem das Arbeitstempo durch die Untersuchung der einzelnen Fraktionen in unerwünschtem Maße verlangsamte. Sie mußte aber einmal durchgeführt werden, um festzustellen, wie weit diese fraktionierte Destillation die Aufklärung der Korkfrage beeinflußt.

---

[28]) A. D. Petrow, Über die Umwandlung der Fettsäuren in Kohlenwasserstoffe unter hohem Druck (Zur Frage der Bildung des Erdöls vom Naphthen-Typus), Bd. 63 S. 75 (1930).

[29]) Helv. Chim. Akta 11, 272 (1928).

Experimenteller Teil.

Bestimmung des Wassergehaltes von Kork.

29,564 g Korkpapierabschnitte aus Estramaduraholz wurden in einem evakuierten Schwefelsäure-Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Gewichtverlust betrug 1,370 g entsprechend 4,72% Wasser. So wurden acht Wassergehaltsbestimmungen ausgeführt. Der Mittelwert ist 4,66% Wasser.

Untersuchung der Korkgase.

Die Gasanalysen wurden mittels der Hempelschen Apparate ausgeführt. Die Gegenwart von Methanhomologen bzw. Naphthenkohlenwasserstoffen wurde dadurch festgestellt, daß bei der Explosion des nicht absorbierbaren Gasrestes (H_2, CH_4 und N_2) mehr CO_2 entstand, als bei Gegenwart von ausschließlich CH_4 möglich wäre. Deswegen konnte H_2 nicht wie üblich durch Explosion bestimmt werden. Er wurde durch fraktioniertes Verbrennen mittels Palladiumdraht ermittelt.

Quantitative Bestimmung der Ameisensäure.

Die Bestimmungen wurden im wesentlichen nach der Methode von Klason[1]) ausgeführt. Diese wurde nur insofern verändert, als an Stelle der durch Klason angegebenen kleinen Waschflasche ein kleines, mittels Kältemischung gekühltes Gefäß verwandt wurde. Kontrollversuche bestätigten die Berechtigung dieser Änderung. Die angewandte Apparatur ist weiter unten skizziert.

Dabei wurden folgende Werte erhalten:

Fraktion I.

Aus 10 g Korkessig 0,0370 g CO_2 : 0,387% Ameisensäure

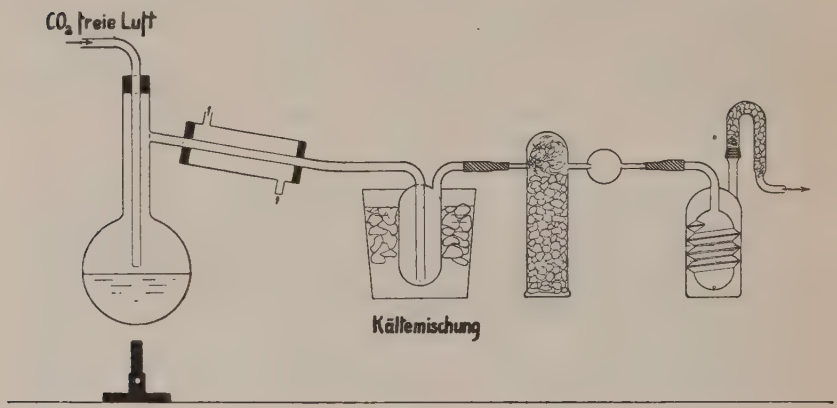
Kontrollversuch:

Aus 10 g Korkessig 0,0312 g „ : 0,326% „

[1]) Klason, Journ. f. prakt. Chem. 89—90 S. 417 (1914).

Fraktion II.

Aus 10 g Korkessig	0,0282 g	CO_2	: 0,295%	Ameisensäure
Kontrollversuch:				
Aus 10 g Korkessig	0,0260 g	„	: 0,272%	„
Fraktion III.				
Aus 10 g Korkessig	0,0115 g	„	: 0,1202%	„
Kontrollversuch:				
Aus 10 g Korkessig	0,0124 g	„	: 0,1297%	„
Fraktion IV.				
Aus 5 g Korkessig	0,00314 g	„	: 0,063%	„



Figur 3.

Quantitative Bestimmung der Essigsäure.

Die Essigsäure wurde nach der Methode von Klason[2]) bestimmt. Es wurde jedoch eine Abänderung vorgenommen, indem gleich aus dem ursprünglichen Korkessig die Phenole mit Chloroform extrahiert wurden. Danach wurden die Säuren mittels Wasserdampf überdestilliert. Die Methode gestaltet sich nach diesen Änderungen folgendermaßen:

10 g Korkessig wurden zwecks Entfernung der Phenole nacheinander mit 5, 2 und 2 ccm Chloroform ausgeschüttelt und nach der Trennung durch einen kleinen Filter fließen gelassen. Das Chloroform wurde mit 5, 3 und 3 ccm Wasser ausgeschüttelt. Das Wasser wurde durch den kleinen Filter zur Gesamtmenge hinzu-

[2]) P. Klason l. c. S. 415.

gefügt. Das Chloroform wurde abgedunstet, der Rückstand gewogen und als Phenole in Rechnung gestellt. Der Scheidetrichter wurde mit 30 ccm Wasser ausgespült, welches durch den kleinen Filter zum Korkessig gegossen wurde. Dieser wurde mit 5 ccm konz. Schwefelsäure angesäuert und im Wasserdampfstrom destilliert (Wasser mittels Barytlauge vom CO_2 befreien). Die ersten 2 Liter des Wasserdampfdestillates wurden mit n/1 NaOH, die weiteren mit n/10 NaOH titriert und die Acidität nach Abzug der Ameisensäure auf Essigsäure berechnet. Danach wurde die Flüssigkeit mit NaOH versetzt und in einer Porzellanschale auf ein kleines Volumen eingedampft, mit H_2SO_4 angesäuert, im Wasserdampf destilliert und mit NaOH titriert. Die aus Formaldehyd durch Kochen in alkalischer Lösung gebildete Ameisensäure wurde so bestimmt. Aus der so zurückbleibenden Flüssigkeit wurde dann das Silbersalz dargestellt. Dabei wurden folgende Werte erhalten:

Fraktion Nr. I. Eingewogen 10 g Korkessig.
Verbrauch 14,15 ccm n/1 NaOH
Davon fällt auf Ameisensäure 0,81 ccm n/1 NaOH
also auf Essigsäure 13,31 ccm n/1 NaOH = 7,98%

Nach dem Abdunsten mit NaOH usw. ist der Verbrauch 17,15 ccm n/1 NaOH. Zunahme also 3,00 ccm n/1 NaOH (durch Formaldehyd bedingt).

Fraktion Nr. II. Eingewogen 10 g Korkessig.
Verbrauch 24,49 ccm n/1 NaOH
Davon fällt auf Ameisensäure 0,61 ccm n/1 NaOH
also auf Essigsäure 23,88 ccm n/1 NaOH = 14,33%

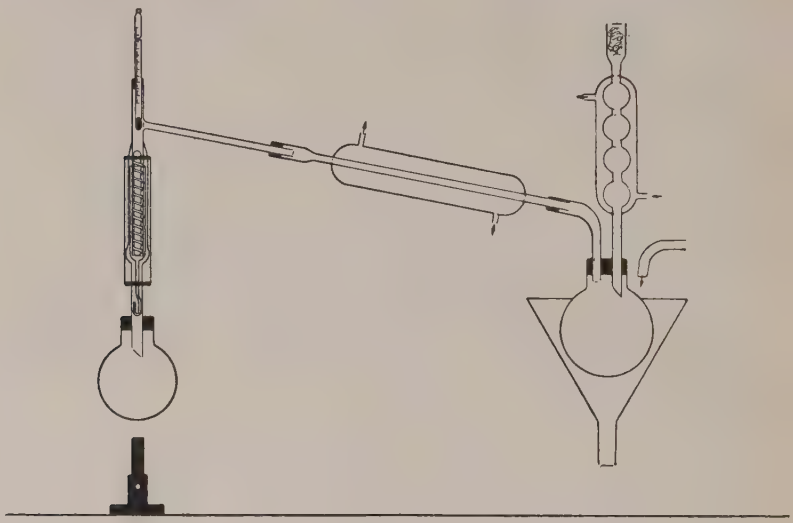
Nach dem Abdunsten mit NaOH usw. ist der Verbrauch 26,78 ccm n/1 NaOH; die Zunahme ist also 2,29 ccm n/1 NaOH.

Fraktion Nr. III. Eingewogen 10 g Korkessig.
Verbrauch 6,5 ccm n/1 NaOH
Davon fällt auf Ameisensäure 0,27 ccm n/1 NaOH
also auf Essigsäure 6,23 ccm n/1 NaOH = 3,74%

Fraktion Nr. IV. Eingewogen 3,18 g Korkessig.
Verbrauch 14,1 ccm n/10 NaOH
also auf 10 g 44,34 ccm n/10 NaOH
Davon fällt auf Ameisensäure 1,38 ccm n/10 NaOH
also auf Essigsäure 42,98 ccm n/10 NaOH = 2,58%

Quantitative Methylalkoholbestimmung.

Die in der Literatur[3]) angegebene Methode wurde nur insofern geändert, als zuerst mit Soda fast neutralisiert und destilliert wurde. Erst nach dieser Destillation wird alkalisch gemacht und nochmals destilliert. Da bei der ersten Destillation Formaldehyd nur ganz langsam übergeht, wird dadurch vermieden, daß höhere Werte erhalten werden. Die hier skizzierte Apparatur ist sehr geeignet, kleine Mengen ohne Verlust zu destillieren (Fig. 4).



Figur 4.

Es ergaben sich folgende Werte:

Fraktion I. 50 g Korkessig durch Destillation usw. auf 100 ccm verdünnt und davon 25 ccm untersucht.

I. Gef.: 0,3048 g AgJ = 0,0416 g CH_3OH = 0,333%
II. Gef.: 0,3876 g AgJ = 0,0529 g CH_3OH = 0,423%

Fraktion II. 25 g Korkessig auf 50 g verdünnt, davon 25 g untersucht.

I. Gef.: 1,721 g AgJ = 0,2348 g CH_3OH = 1,88%
II. Gef.: 1,747 g AgJ = 0,2383 g CH_3OH = 1,91%

[3]) Büttner u. Wislicenus l.c. S. 182 und Stritar u. Zeidler, Ztschr. f. analyt. Chem. 43 S. 395 (1904).

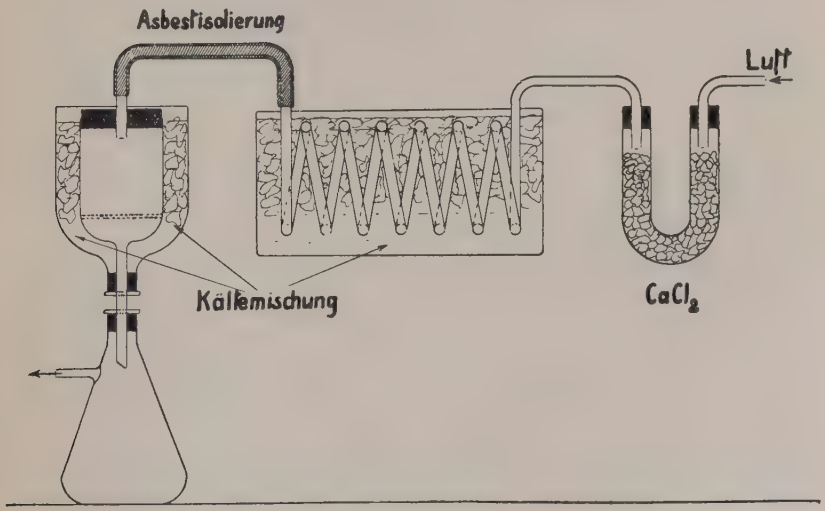
Fraktion III. 25 g Korkessig auf 50 g verdünnt, davon 25 g untersucht.

I. Gef.: 2,0100 g AgJ = 0,2742 g CH_3OH = 2,193%
II. Gef.: 1,9068 g AgJ = 0,2600 g CH_3OH = 2,08%

Fraktion IV. 6,25 g Korkessig wurden auf 25 g verdünnt und die ganze Menge in die Zeisel-Apparatur gebracht.
Gef.: 0,8531 g AgJ = 0,1164 g CH_3OH = 1,86%

Chemische Trennung des Korkteers.

Der destillierte Korkteer (siehe Tabellen S. 24 u. 27) wurde mit der 3—10 fachen Menge Methylalkohol versetzt und auf der Schüttelmaschine ca. $^1/_2$ Stunde lang geschüttelt. Danach wurde auf — 20° C gekühlt, in der unten skizzierten Apparatur (Fig. 5) bei ca. — 20° C filtriert und mit kaltem Methylalkohol nachgewaschen. Wie im theoretischen Teil gezeigt wurde, konnten so hauptsächlich gesättigte Kohlenwasserstoffe isoliert werden.



Figur 5.

Vom Filtrat wurde der Methylalkohol abgedunstet und stark abgesaugt. Die so gewonnene Flüssigkeit wurde in der ca. dreifachen Menge Petroläther gelöst und unter sorgfältigstem Aus-

schluß der Luft [4]) mit ca. n/1 NaOH dreimal gut durchgeschüttelt. (Die Natronlauge wurde erst ausgekocht und unter Einleiten eines N_2- Stromes abgekühlt.) Nach der Trennung wurde die alkalische Lösung mit Petroläther, die Petrolätherlösung mit Wasser nachgewaschen. Die sauren Bestandteile wurden mit Äther überschichtet und mit CO_2 in Freiheit gesetzt. Der Ätherzusatz bezweckt, daß die sich ausscheidenden Phenole gleich in Äther aufgenommen werden. Außerdem wird durch Verdampfen des Äthers die Temperatur stark herabgesetzt, was wegen der Flüchtigkeit der Phenole zu begrüßen ist. Nach mehrstündigem Sättigen von CO_2 (Prüfen mit Methylorange) wurden die Phenole ausgeäthert. Im Äther sind die Phenole (und eventuell höhere Fettsäuren, falls sie durch CO_2 freigemacht werden) enthalten. Die nach dem Ausäthern zurückbleibende wäßrige Lösung wurde mit ca. n/1 Schwefelsäure angesäuert und die so ausgeschiedenen Fettsäuren wieder ausgeäthert. Die Ätherextrakte wurden mit Natriumsulfat getrocknet und gaben als Rückstand die Phenole bzw. die Fettsäuren.

Die Petrolätherlösung enthält die neutralen und die basischen Bestandteile. Letztere wurden durch Schütteln mit ca. n/1 H_2SO_4 abgetrennt, aus der wäßrigen Schicht alkalisch ausgeäthert und so isoliert. Der Petroläther wurde mit NaOH und Wasser gewaschen, mit K_2CO_3 getrocknet und abgedampft. Dadurch wurden die Neutralbestandteile gewonnen.

Befreiung der Naphthenkohlenwasserstoffe von den ungesättigten Verbindungen bzw. aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Die einzelnen Kohlenwasserstoff-Fraktionen wurden im Petroläther [5]) gelöst, zweimal je $^3/_4$ Stunden mit dem dreifachen Volumen (auf die Substanz bezogen) konz. Schwefelsäure und dann mit 4%-igem Oleum geschüttelt. Die Schichten wurden getrennt und die Säure mit Petroläther nachgewaschen, der Petroläther mit K_2CO_3 getrocknet und abgedunstet. So wurden die ungesättigten Kohlenwasserstoffe entfernt (Kontrolle durch die Jodzahl), nicht aber alle Benzolkohlenwasserstoffe. Deshalb wurden die wieder isolierten, von der Säure unangegriffenen Anteile mit Formaldehyd

---

[4]) Der Luftausschluß wurde durch entsprechende Anordnung zweier Scheidetrichter erreicht. Die Substanz färbte sich beim alkalischen Schütteln nur ganz schwach rot. Ohne Luftausschluß tritt auf Alkalizusatz momentan eine intensive Rotfärbung ein.

[5]) Bei diesen Operationen wurde immer ein von den ungesättigten Verbindungen befreiter Petroläther angewandt.

+ konz. Schwefelsäure [6]) behandelt. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe wurden dabei durch Ausschütteln mittels Petroläther wiedergewonnen.

Die Jodzahlbestimmungen wurden nach der Methode von Margosches ausgeführt [7]).

Einzelergebnisse.

Nachdem im vorstehenden die allgemeine Methode der chemischen Trennung der Bestandteile des Korkteers erläutert wurde, folgen nunmehr die Angaben über die Ergebnisse dieser Trennungen und die speziellen Daten der isolierten Substanzen. Die Numerierung entspricht derjenigen in der Tabelle S. 27 (Teer-Trennungsschema II), aus welcher auch die Genealogie der zu den Nummern gehörigen Substanzen hervorgeht.

Die erhaltenen Endprodukte wurden untersucht, mit Ausnahme von Nr. 1, 3, 7, 8, 10, 11, 15, 16, 17 und 18 (Destillationsrückstände).

Nr. 2 ist eine farblose, wasserklare Flüssigkeit, riecht petroleum- und esterartig und wirkt betäubend.

Elementaranalyse:

0,1161 g Subst.: 0,3537 g CO_2, 0,1311 g H_2O; 0,1181 g Subst.: 0,3535 g CO_2, 0,1358 g H_2O

C 83,11, 83,05 H 12,64, 12,86

Ihre Jodzahl beträgt 125,8, was zeigt, daß beträchtliche Mengen von ungesättigten Verbindungen vorhanden sind. Die Esterzahl ist 71,83. Es sind also Ester vorhanden, deren Isolierung wegen der geringen Substanzmenge nicht vorgenommen wurde. Aus 4,21 g Substanz wurden die ungesättigten und die Benzolkohlenwasserstoffe entfernt. Nach dieser Behandlung blieben 2 g einer farblosen, klaren Flüssigkeit zurück.

Elementaranalyse:

0,1221 g Subst.: 0,3841 g CO_2, 0,1554 g H_2O

Gef.: C 85,79 H 14,31

Ber. auf Naphth.: C 85,62 H 14,38

Jodzahl = 3,01 (also unwesentlich). Siedepunkt nach Siwoloboff: 79° C. C_5H_{10} siedet bei 50° C, C_6H_{12} bei 81° C. Molgewicht: 0,3100 g Subst. in 20,1100 g Benzol. $\triangle = 1{,}00°$ C = 79,34.

Dieser Wert liegt zwischen C_5H_{10} und C_6H_{12}.

---

[6]) Nastjukow l. c.

[7]) Margosches, Ztschr. f. angew. Chem. 37 S. 334 (1924) und Bd. 57 S. 996 (1924).

Diese Daten zeigen, daß ein Gemisch von Penta- und Hexanaphthen vorliegt, dessen Trennung aber nicht möglich war. Aus den obigen Daten kann man aber sehen, daß die Substanz hauptsächlich aus Hexanaphthen besteht und mit Pentanaphthen nur verunreinigt ist. Dies ist übrigens das Naphthen mit der kleinsten C-Zahl, welches bei dieser Arbeit isoliert wurde. Solche mit noch niedrigerer C-Zahl wurden in den Gasen der Korkdestillation beobachtet.

Die Substanz Nr. 4 bilden die basischen Bestandteile. Die Substanz ist eine gelblich gefärbte Flüssigkeit, deren Geruch etwas an Pyridin erinnert. Die basischen Bestandteile wurden nicht näher untersucht, da sie eine ganz unwesentliche Rolle spielen, desgleichen auch die Fettsäuren: Nr. 5.

Nr. 6 ist ein Gemisch von Phenolen. Es ist eine orangegelbe Flüssigkeit, welche bei 0,65 mm von 50—170° C übergeht.

0,1243 g Subst.: 0,3306 g CO_2, 0,0978 g H_2O

Gef.: C 74,31% H 9,03%

OCH_3 (nach Zeisel) = 2,03% (0,3941 g Subst.: 0,0602 g AgJ). Eine nähere Untersuchung wurde nicht vorgenommen.

Nr. 9 bilden die Neutralbestandteile, und zwar die, welche mittels Methylalkohol nicht herausgeholt wurden. Sie bilden eine rötlichbraune Flüssigkeit.

0,1334 g Subst.: 0,4016 g CO_2, 0,1272 g H_2O

Gef.: C 82,00% H 10,65%

Jodzahl = 78,81.

Die Kohlenwasserstoffe, sowohl gesättigte als auch ungesättigte, dominieren also auch hier, das Produkt ist aber O-haltig.

Mit p-Nitrophenolhydrazin entstand keine Fällung, einige Farbreaktionen zeigen aber das Vorhandensein geringer Mengen von Aldehyden oder Ketone an. Die Esterzahl 25,50 beweist die Anwesenheit von Estern.

Zum Nachweis der OH-Gruppen wurde die Zerewitinow-Methode angewandt. Diese ergab bei einer Einwaage von

0,1600 g Subst.: 7,39 ccm CH_4 (korr.).

Demnach verteilt sich der Sauerstoffgehalt der Substanz auf Ester, Alkohol und Spuren von Aldehyden oder Ketonen. Da die Isolierung dieser einzelnen Bestandteile unmöglich erschien, wurde auf die Isolierung der gesättigten Kohlenwasserstoffe, welche ja die Hauptmenge der Substanz darstellen, hingearbeitet.

Die Flüssigkeit wurde mit konz. Schwefelsäure und Oleum behandelt und danach der Formolreaktion unterworfen. Die so erhaltene Flüssigkeit ist bräunlichgelb gefärbt und fluoresziert

grünlich. Sie wurde dann zweimal bei 0,56 mm destilliert. Siedegrenze: 72—122° C, Jodzahl: 1,06.

0,0971 g Subst.: 0,3070 g CO_2, 0,1308 g H_2O
Gef.: C 86,25% H 13,75%

Die Analyse zeigt, daß noch nicht reine Naphthene vorliegen. Aus der Jodzahl und den Analysenwerten ist zu sehen, daß auch noch Benzolkohlenwasserstoffe vorhanden sind. Die Substanz wurde darauf nochmals der Formolreaktion unterworfen und bei 0,52 mm destilliert. Siedegrenze: 78—120° C. Es liegt also keine einheitliche Substanz vor.

0,1072 g Subst.: 0,3377 g CO_2, 0,1365 g H_2O
Gef.: C 85,91% H 14,24%
Ber. auf Naphthene: C 85,62% H 14,38%

Molgewichtsbestimmung: 0,5056 g Subst. in 18,8760 g Benzol, $\triangle = 0{,}642°$ C = 213,6.

Das Molgewicht von 213,6 ist etwas über den Wert von $C_{15}H_{30}$ (210). Die isolierte Substanz ist also ein Gemisch von Naphthenkohlenwasserstoffen, deren Kohlenstoffzahl um C_{15} anzunehmen ist.

Nr. 12 bildet einen kleinen Teil der mittels Methylalkohol isolierten Substanz (2,2 g). Sie ist hellgelb gefärbt, löst sich nicht merklich in Alkohol, Äther, Petroläther und Benzol; löst sich gut in Essigäther. Sie wurde zweimal aus Essigäther umkristallisiert, durch ein ganz farbloses Produkt erhalten wurde. Es sintert bei 120° C und ist bei 230° C noch nicht ganz geschmolzen. In die Bunsenflamme gehalten zersetzt es sich. Dabei ist ein acroleinähnlicher Geruch zu bemerken (dies könnte auf Glyceride deuten). Eine weitere Untersuchung war wegen Materialmangel unmöglich.

Nr. 13 ist eine schwach gelblichgrün gefärbte, klare Flüssigkeit.

0,1224 g Subst.: 0,3863 g CO_2, 0,1485 g H_2O
Gef.: C 86,10% H 13,86%

Jodzahl: 64,65.

Durchschnittsmolgewicht: 0,4656 g Subst. in 17,000 g Benzol, $\triangle = 0{,}641°$ C = 218,7.

Aus diesen Daten ist zu sehen, daß die Substanz ein Gemisch von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, eventuell Benzolkohlenwasserstoffen ist. 10 g der Flüssigkeit wurden mit konz. Schwefelsäure, danach mit Oleum behandelt. So wurde eine klare, farblose, schwach nach Petroleum riechende Flüssigkeit erhalten. Ihre Menge betrug 8,5 g. Der Verlust also durch die Schwefelsäurebehandlung ist nur 1,5 g. Sie wurde bei 70—150° C und 13 mm über Natrium destilliert, wobei 5,5 g einer farblosen

Flüssigkeit erhalten wurden, von der ein Teil bei —15° C kristallin erstarrt = Fraktion a). Da eine Zersetzung zu erwarten war, wurde die Destillation bei 0,4 mm weitergeführt. Bis 160° C destillierten 1,5 g über = Fraktion b). Diese Fraktion b) zeigt die Werte:

0,1404 g Subst.: 0,4448 g CO_2, 0,1097 g H_2O
C 86,37% H 13,52%
Jodzahl: 0,90.

Aus diesen Daten ist zu sehen, daß hier noch nicht reine Naphthenkohlenwasserstoffe vorliegen, sondern mit Benzolkohlenwasserstoffen verunreinigte. Die Flüssigkeit gibt auch eine starke Formolreaktion.

Die Fraktion a) (5,5 g), welche bei 70—150° C destillierte, zeigt die Jodzahl 0,80.

0,1347 g Subst.: 0,4232 g CO_2, 0,1698 g H_2O
0,1267 g Subst.: 0,3983 g CO_2, 0,1587 g H_2O
Gef.: C 85,71%, 85,76%, H 14,10%, 14,02%
Ber. auf Naphthene: C 85,62%, H 14,38%,

Molgewicht: 0,2397 g Subst. in 20,2789 g Benzol, $\triangle = 0{,}307°$ C = 197,63.

Obwohl die Analysen und Molgewicht auf $C_{14}H_{28}$ genügend gut stimmten, wurde die Formolreaktion aus Sicherheitsgründen doch noch angewandt. Sie war tatsächlich positiv. Nach der Formolbehandlung, durch welche auch die letzten Reste der Benzolkohlenwasserstoffe entfernt wurden, blieben 3,6 g (4,1 ccm) Substanz zurück. Verlust (Benzolkohlenwasserstoffe) ist also unter 10%. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde über einem Körnchen Kalium erwärmt und ohne Kalium bei 13,4 mm destilliert. Sie destilliert bei 102—120° C über. Das Destillat ist ganz farblos und klar, ein kleiner Teil erstarrte bei —15° C. Ihre Menge beträgt 3,2 g, Jodzahl: 0,0.

0,1258 g Subst.: 0,3951 g CO_2, 0,1603 g H_2O
0,1275 g Subst.: 0,4001 g CO_2, 0,1636 g H_2O
Gef.: C 85,68%, 85,61%; H 14,26%, 14,36%
Ber. auf Naphthene: C 85,62%; H 14,38%

Die Analysen stimmen also ausgezeichnet mit dem Naphthenwert überein. Das Molgewicht 194,96 (0,3461 g Subst. in 18,8781 g Benzol $\triangle = 0{,}484°$ C) liegt etwas unter dem Wert des Tetradecanaphthens. Siedepunkt nach Siwoloboff: 240—245° C; $[\alpha]_D^{20} = 0{,}06$; $d^{20} = 0{,}7955$. Hier liegt also Tetradecanaphthen vor, oder vorsichtiger gesagt Naphthene, deren Hauptbestandteil Tetradecanaphthen ist.

Die physikalischen Daten stimmen allerdings mit den bisher aus Erdöl isolierten Tetradecanaphthenen nicht überein. Diese zeigen eine Drehung von ca. 1,4 und eine Dichte von 0,809 bis 0,815.

Nr. 14 ist eine leicht gelb gefärbte Substanz. Bei Zimmertemperatur ist sie fest. Nadelförmige Kristalle sind eingeschlossen. Schon die Handwärme genügt, um ein Schmelzen herbeizuführen.

I. 0,1221 g Subst.: 0,3803 g CO_2, 0,1482 g H_2O
II. 0,1206 g Subst.: 0,3758 g CO_2, 0,1456 g H_2O
Gef.: I. C 84,97%, 85,01%; H 13,58%, 13,51%
Jodzahl: 45,96

0,5245 g Subst. in 19,1052 g Benzol = $\triangle$ = 0,675° C = 208,89. 10 g dieser Substanz wurden wie üblich der Schwefelsäure- und Oleumbehandlung unterworfen. So wurde eine bei Zimmertemperatur halbfeste, ganz leicht gelb gefärbte Substanz erhalten (Menge 8 g). Nach mehreren, wegen Schäumen der Substanz mißglückten Hochvakuumdestillationen wurde sie bei 0,56 mm und 115—155° C destilliert. Bei diesen Destillationen blieben viele Rückstände, so daß eine starke Abnahme der Substanzmenge erfolgte. Es ergaben sich 4,1 g eines ganz farblosen Produktes. Bei Zimmertemperatur (ca. 20° C) ist es erstarrt, dabei sind nadelförmige Kristalle in eine nicht kristalline Masse eingebettet.

0,1373 g Subst.: 0,4351 g CO_2, 0,1638 g H_2O
C 86,45% H 13,35%

Danach wurden 3,2 g dieser Substanz der Formolreaktion unterworfen. Die so erhaltene kristalline Masse beträgt 3,1 g. Die Abnahme (Benzolkohlenwasserstoffe) ist also nur 0,1 g. Die Substanz wurde bei 0,56 mm und 105 bis 130° C destilliert (Hauptmenge geht von 120 bis 130° C über). Das Destillat ist farblos, nadelförmige Kristalle sind in eine nicht kristalline Substanz eingebettet. Ihre Menge beträgt 2,6 g. Jodzahl: 1,08.

0,1336 g Subst.: 0,4205 g CO_2, 0,1723 g H_2O
0,1610 g Subst.: 0,5060 g CO_2, 0,2047 g H_2O
Gef.: C 85,87%, 85,74%; H 14,43%, 14,23%
Ber. auf Naphthene: C 85,62%; H 14,38%

0,4516 g Subst. in 20,0000 g Benzol, $\triangle$ = 0,397° C = 291,2
0,4804 g Subst. in 20,5102 g Benzol, $\triangle$ = 0,411° C = 291,8
Molgewicht ist also: 291,5.

Für $C_{21}H_{42}$ würde ein Molgewicht von 294 entsprechen. Die Hauptmenge der Substanz ist also ein Naphthen mit ca. 21 Kohlenstoffatomen.

Der Erstarrungspunkt der erhaltenen Naphthenen liegt meistens über —10° C; einige, wie schon beschrieben wurde, sind auch bei Zimmertemperatur fest.

Zusammenfassung.

Auf Grund vieler Versuche wurde eine brauchbare Apparatur konstruiert, die die trockene Destillation des Korkes ohne wesentliche Überhitzung auszuführen und in ihren einzelnen Stadien zu verfolgen gestattet; der Zersetzungsvorgang wurde auf bestimmte Temperaturen festgestellt und die Abhängigkeit des Destillationsverlaufes von der Art der Destillationsführung bestimmt.

Die Zusammensetzung der gasförmigen Destillationsprodukte wurde für die verschiedenen Destillationsperioden bestimmt.

Die Untersuchung der flüssigen Destillationsprodukte ergab die Anwesenheit von Ameisensäure, Essigsäure, Aldehyden und Methylalkohol, die den Korkessig bilden, sowie von Phenolen, Säuren, basischen und Neutralbestandteilen, welche im Korkteer vereinigt sind. Die Neutralbestandteile bilden dabei die Hauptmenge. Sie bestehen im wesentlichen aus Naphthenkohlenwasserstoffen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. F. Straus, auch an dieser Stelle für seine Anregung und für sein stetes Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Alfred O f n e r , wurde am 1. Dezember 1901 als Sohn des Landwirtes Dr. Oscar Ofner in Leszenye (Ungarn) geboren. Nach der Volksschule besuchte ich das Budapester Reformierte Obergymnasium und legte dort im Jahre 1920 die Reifeprüfung ab. Von 1921 bis 1925 besuchte ich die Technische Hochschule zu Budapest. 1926 ließ ich mich an der Technischen Hochschule zu Breslau immatrikulieren, wo ich 1928 das Diplomexamen bestand. Seit dieser Zeit war ich im Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Breslau mit der Abfassung vorliegender Arbeit beschäftigt.

Breslau, den 31. Mai 1930.